

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-030450

(43)Date of publication of application : 06.02.2001

(51)Int.Cl. B32B 27/38
B32B 27/00
B32B 27/26
C08G 59/40
C08G 59/68
C09D 5/00
C09D163/00
C09D183/06

(21)Application number : 2000-141413 (71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 15.05.2000 (72)Inventor : TOIDA TOMOKO

(30)Priority

Priority number : 11137161 Priority date : 18.05.1999 Priority country : JP

(54) LAMINATED BODY AND ITS PREPARATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminated body with a layer comprising a silicon compd. wherein reactivities of the silicon compd., the silicon compd. with an epoxy compd. and the epoxy compd. each other are improved and which exhibits excellent productivity, processability and scratch resistance and simultaneously satisfies flexibility, transparency, weatherability and water resistance and a method for preparing the laminated body.

SOLUTION: A resin layer wherein silicon compd. and epoxy compd. comprising at least a silicon compd. contg. an epoxy group and a silanol group in a molecule, an epoxy compd., a metal complex and a cation polymn. initiator are main ingredients is laminated on at least one face of a polymer film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-30450

(P2001-30450A)

(43) 公開日 平成13年2月6日(2001.2.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
B 3 2 B 27/38		B 3 2 B 27/38	
27/00	1 0 1	27/00	1 0 1
27/26		27/26	
C 0 8 G 59/40		C 0 8 G 59/40	
59/68		59/68	
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-141413(P2000-141413)

(22) 出願日 平成12年5月15日(2000.5.15)

(31) 優先権主張番号 特願平11-137161

(32) 優先日 平成11年5月18日(1999.5.18)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 樋田 知子

滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式

会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 積層体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ケイ素化合物およびケイ素化合物とエポキシ化合物およびエポキシ化合物同士の反応性を高め、生産性、加工性、耐スクラッチ性に優れ、かつ可撓性、透明性、耐候性、耐水性を同時に満足するケイ素化合物からなる層を有する積層体とその製造方法を提供する。

【解決手段】 高分子フィルムの少なくとも片面に、少なくとも

I. 分子内にエポキシ基およびシラノール基を含むケイ素化合物

II. エポキシ化合物

III. 金属錯体

IV. カチオン重合開始剤

からなるケイ素化合物とエポキシ化合物を主成分とする樹脂層が積層されている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子フィルムの少なくとも片面に、少なくとも

I. 分子内にエポキシ基およびシラノール基を含むケイ素化合物

II. エポキシ化合物

III. 金属錯体

IV. カチオン重合開始剤

からなるケイ素化合物とエポキシ化合物を主成分とする樹脂層が積層されてなる積層体。

【請求項2】 高分子フィルムがポリエステルフィルムもしくはフッ素系樹脂フィルムであることを特徴とする請求項1に記載の積層体。

【請求項3】 ケイ素化合物が、分子内にグリシジルエーテル基およびシラノール基を含む化合物である請求項1または2に記載の積層体。

【請求項4】 金属錯体がアルミニウム錯体である請求項1～3のいずれかに記載の積層体。

【請求項5】 アルミニウム錯体がアルミニウムアセチルアセトネートである請求項4に記載の積層体。

【請求項6】 カチオン重合開始剤が、熱または／および放射線によりエポキシ基の反応を開始させるカチオン重合開始剤である請求項1～5のいずれかに記載の積層体。

【請求項7】 カチオン重合開始剤が、少なくとも1種のオニウム塩から構成されるカチオン重合開始剤である請求項1～6のいずれかに記載の積層体。

【請求項8】 高分子フィルムの少なくとも片面に、少なくとも

I. 分子内にエポキシ基およびシラノール基を含むケイ素化合物

II. エポキシ化合物

III. 金属錯体

IV. カチオン重合開始剤

からなるケイ素化合物とエポキシ化合物を主成分とする塗剤を塗布し、次いで該塗剤中のエポキシ化合物を熱または／および放射線によって反応させることを特徴とする積層体の製造方法。

【請求項9】 ケイ素化合物が、分子内にグリシジルエーテル基およびシラノール基を含む化合物であることを特徴とする請求項8に記載の積層体の製造方法。

【請求項10】 金属錯体がアルミニウム錯体である請求項8または9に記載の積層体の製造方法。

【請求項11】 アルミニウム錯体がアルミニウムアセチルアセトネートである請求項10に記載の積層体の製造方法。

【請求項12】 カチオン重合開始剤が、熱または／および放射線によりエポキシ基の反応を開始させるカチオン重合開始剤であることを特徴とする請求項8～11のいずれかに記載の積層体の製造方法。

【請求項13】 カチオン重合開始剤が、少なくとも1種類以上のオニウム塩から構成されるカチオン重合開始剤であることを特徴とする請求項8～12のいずれかに記載の積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子フィルムからなるフィルム層と、ケイ素化合物とエポキシ化合物を主成分とする樹脂層とからなり、耐スクラッチ性、生産性、加工性に優れ、可撓性、透明性を有する積層体およびその積層体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来からよく知られているように、高分子フィルムの表面は柔らかく、傷がつきやすい欠点があり、表面に傷がつくと透明性や外観体裁が低下するので改良が望まれている。このため高分子フィルム表面に、ガラス、金属あるいは表面高度の高い樹脂などを蒸着したり、コーティングあるいはラミネートして、表面の機械的、化学的性質などの特性改善がなされている。

【0003】具体的に、特許第1484312号公報において、エポキシ化合物を含むケイ素化合物層を高分子フィルム上に積層した積層体が提案されている。しかしながらこの提案では、ケイ素化合物層中のシラノール基はほとんど重縮合してシロキサン結合が生成しているが、ケイ素化合物層中のエポキシ基およびエポキシ化合物中のエポキシ基は未反応の部分が多く残され、架橋度が低かった。そのため、可撓性は優れていたが、ケイ素化合物層全体の硬化速度（反応速度）が遅く、生産性が極めて悪く、反応が不十分であるため耐スクラッチ性などの特性が十分でなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる問題点を解決したものであり、ケイ素化合物およびケイ素化合物とエポキシ化合物およびエポキシ化合物同士の反応性を高め、生産性、加工性、耐スクラッチ性に優れ、かつ可撓性、透明性、耐候性、および耐水性を同時に満足するケイ素化合物とエポキシ化合物からなる樹脂層を有する積層体、およびその積層体の製造方法を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の積層体は、高分子フィルムの少なくとも片面に、少なくとも

I. 分子内にエポキシ基およびシラノール基を含むケイ素化合物

II. エポキシ化合物

III. 金属錯体

IV. カチオン重合開始剤

からなるケイ素化合物とエポキシ化合物を主成分とする樹脂層が積層されてなる積層体であり、本発明の積層体における樹脂層は硬化および未硬化の両態様を有してい

る。

【0006】また、本発明の積層体の製造方法は、高分子フィルム of の少なくとも片面に、少なくとも

I. 分子内にエポキシ基およびシラノール基を含むケイ素化合物

II. エポキシ化合物

III. 金属錯体

IV. カチオン重合開始剤

からなるケイ素化合物とエポキシ化合物を主成分とする塗剤を塗布し、次いで該塗剤中のエポキシ化合物を、熱または／および放射線によって反応させることを特徴とするものである。

【0007】本発明においては、高分子フィルムがポリエステルフィルムもしくはフッ素系樹脂フィルムであること、ケイ素化合物が分子内にグリシジルエーテル基およびシラノール基を含む化合物であること、金属錯体がアルミニウム錯体であること、アルミニウム錯体がアルミニウムアセチルアセトネートであること、カチオン重合開始剤が熱または／および放射線によりエポキシ基の反応を促進させるカチオン重合開始剤であること、およびカチオン重合開始剤が少なくとも1種のオニウム塩から構成されるカチオン重合開始剤であることが好ましい態様として含まれている。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる高分子フィルムは、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレン-2,6ナフタリンジカルボキシレートフィルムなどのポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルムなどのポリオレフィンフィルム、ナイロン-6フィルム、ナイロン-12フィルムなどのポリアミドフィルム、高分子主鎖に五員環イミド結合を有するポリイミドフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリクロロトリフルオロエチレンフィルム、ポリビニリデンフル

オライドフィルム、ポリビニルフルオライドフィルム、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体フィルム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体フィルム、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体フィルムなどのフッ素系樹脂フィルム、セルローズエステルなどのセルローズ誘導体からなるフィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリカーボネートフィルム、(メタ)アクリル酸エステル共重合体からなるフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、マレイン酸またはイタコン酸との共重合体で金属イオンにより架橋した有機金属高分子からなるフィルムなどであり、またこれらの共重合体あるいはブレンド物からなるフィルムが挙げられるが、本発明では必ずしもこれらに限定されない。

【0009】これらの高分子フィルムは、未延伸状態のままでも使用可能であるが、延伸加工により、特に2軸延伸加工することにより、機械的性質と化学的性質を向上させた高分子フィルムが好ましい。なかでも2軸延伸加工したポリエチレンテレフタレートフィルムは透明性、生産性、加工性に優れているため、また、フッ素系樹脂フィルムは耐候性が良好であるため、特に好ましく用いられる。さらにこれらの高分子フィルムは、必要に応じて接着性を向上させるために公知の表面処理を行ったり、プライマーなどの表面改質層を設けることができる。

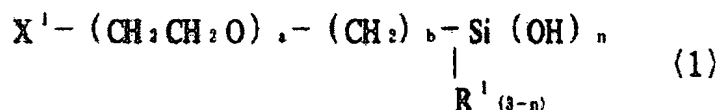
【0010】本発明の高分子フィルムからなるフィルム層の厚さは特に指定されないが、例えば、1~500 μm 、より好ましくは6~250 μm の範囲で使用できる。

【0011】本発明で用いられるケイ素化合物のうち、分子内にエポキシ基およびシラノール基を含む化合物としては、式<1>

【0012】

【化1】

【化1】

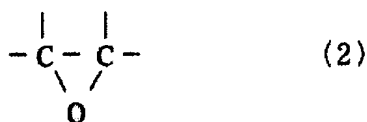


(ただし、 X^1 は、式<2>

【0013】

【化2】

【化2】



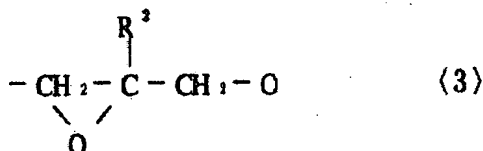
を含む基、 R^1 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルコキシ基、または $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ のアリール基、 n は1~3、 a は0~2、 b は1~6)で表される化合物が挙げられる。

【0014】ここで式<2>を含む基としては、例えば、式<3>

【0015】

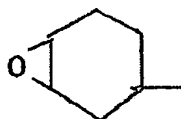
【化3】

【化3】



(式中、R²は水素またはメチル) で表される化合物や、
式<4>

【化4】



(4)

で示される化合物などが挙げられる。また、ケイ素化合物としては、分子内にグリシジルエーテル基およびシラノール基を含むケイ素化合物が好ましく用いられる。

【0017】ケイ素化合物の具体的な例としては、 γ -グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルアルキルジアルコキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリアルコキシシランの部分加水分解物を挙げることができるが、本発明ではこれらに限定されるものではない。

【0018】これらケイ素化合物の加水分解は、水または塩酸あるいは硫酸などの酸性水溶液を添加攪拌することによって容易に行うことができる。通常は上記ケイ素化合物中に酸性水を一度に、あるいは徐々に添加することによってケイ素化合物の加水分解が行われる。加水分解に際しては、アルコール、アルコキシアルコール、酢酸などの有機カルボン酸などが生成してくるので、無溶媒で加水分解することが可能である。あるいは適当な溶媒にケイ素化合物を混合した後、加水分解することも可能である。ケイ素化合物が2種以上の場合、それぞれ加水分解して混合してもよいし、2種以上を混合した後加水分解してもよい。

【0019】本発明の樹脂層において用いられるエポキシ化合物は、主として可撓性を付与するために使用される。エポキシ化合物としては、例えば、過酸化法で合成されるポリオレフィン系エポキシ樹脂、シクロペンタジエンオキシドあるいはヘキサヒドロフタル酸とエピクロロヒドリンから得られるポリグリシジルエステル、ビスフェノールAやカテコール、レゾルシノールなどの多価フェノールあるいは(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセロール、ソルビトールなどの多価アルコールとエピクロロヒドリンから得られるポリグリシジルエーテル、環式エポキシ樹脂、エポキシ植物油、ノボラック型フェノール樹脂とエピクロロヒドリンから得られるエポキシノボラック樹脂、フェノールフタレイン

とエピクロロヒドリンから得られるエポキシ樹脂、さらにはグリシジルメタクリレートとメチルメタクリレートなどのアクリレート系モノマーあるいはスチレンなどとの共重合体などが挙げられるが、本発明ではこれらに限定されるものではない。

【0020】樹脂層中のケイ素化合物とエポキシ化合物の含有量は樹脂固形分1重量部あたり、ケイ素化合物が0.20~0.80重量部であることが望ましく、より好ましくは0.30~0.70重量部、特に好ましくは0.40~0.60重量部が適当である。ケイ素化合物がこれより少ないと、耐スクラッチ性が不足し、これより多いと可撓性に劣る傾向を示す。エポキシ化合物の含有量は上記ケイ素化合物量の残量の範囲内であることが望ましい。

【0021】本発明において、金属錯体は、主に、エポキシ基の反応を促進させる触媒としての役割を果たしている。各種金属錯体を使用し得るが、特に下記の一般式で表されるアルミニウム化合物が好ましい。

【0022】 $\text{Al} \cdot \text{Y}_m \cdot \text{Z}(\beta-m)$ [ただし、YはOL(LはC₁~C₆のアルキル基)、Zは一般式 $\text{M}^1 \text{COCH}_2 \text{COM}^2$ または $\text{M}^3 \text{COCH}_2 \text{COM}^4$ (M^1 、 M^2 、 M^3 、 M^4 はいずれもC₁~C₆のアルキル基)で示される化合物に由来する配位子から選ばれる少なくとも1つであり、mは0~3の整数である。]この化合物の具体例として樹脂組成物への溶解性、安定性、触媒としての効果などの観点から好ましいのは、アルミニウム-iso-プロポキシド、アルミニウムエトキシド、アルミニウムtert-ブトキシド、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムビス-エチルアセトアセテート-モノ-アセチルアセトネート、アルミニウム-ジ-n-ブトキシド-モノ-エチルアセトアセテート、アルミニウム-ジ-iso-プロポキシド-モノ-メチルアセトアセテート、アルミニウム-ジ-sec-ブトキシド-モノ-エチルアセトアセテート、およびアルミニウム-ジ-メトキシド-モノ-メチルアセトアセテートなどである。これらの化合物は、1種でもよく、また2種類以上混合して使用することも可能である。

【0023】金属錯体の添加量は、分子内にエポキシ基

およびシラノール基を含むケイ素化合物1重量部あたり0.0001~0.5重量部が好ましく、特に好ましくは0.0005~0.2重量部が適当であり、これより少なくても効果不十分となるし、一方金属錯体の添加量がこれより多くなると塗膜あるいは樹脂の透明性の低下、耐水性の低下などの欠陥を生ずる傾向を示す。

【0024】本発明で用いられるカチオン重合開始剤は、ケイ素化合物のエポキシ基およびエポキシ化合物の反応を著しく促進させる触媒としての役割を果たしている。カチオン重合開始剤としては、熱および/または放射線により反応を開始するものが使用可能である。例えば、シンナミル型、ナフチル型、ベンジル型などのスルホニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩などの芳香族オニウム塩などが好ましく使用される。必要に応じて、2種類以上を混合したり助剤を混合したものを使用してもよい。また、溶媒に溶解させてから使用してもよい。

【0025】カチオン重合開始剤の添加量は、分子内にエポキシ化合物1重量部あたり好ましくは0.0001~0.5重量部、特に好ましくは0.0005~0.2重量部が適当であり、カチオン重合開始剤の添加量がこれより少なくても効果が不十分となるし、一方これより多くなると塗膜あるいは樹脂の透明性の低下、耐水性の低下などの欠陥を生ずる傾向を示す。

【0026】本発明の積層体は、これらの分子内にエポキシ基およびシラノール基を含むケイ素化合物(I)、エポキシ化合物(II)、金属錯体(III)、カチオン重合開始剤(IV)からなる化合物組成を少なくとも含む塗工組成物を溶剤に溶かし、高分子フィルム上に通常の塗工方法によって塗工した後、熱および/または放射線を照射し、塗工組成物を乾燥、反応させることによって製造することができる。

【0027】また、ケイ素化合物を含む樹脂層は、分子内にエポキシ基およびシラノール基を含むケイ素化合物(I)、エポキシ化合物(II)、金属錯体(III)、カチオン重合開始剤(IV)からなる反応物のみに限定されるものではなく、これら(I)、(II)、(III)、(IV)からなる化合物に、例えば、テトラアルコキシシラン、トリアルコキシアルキルシランなどの有機シラン化合物及びその加水分解物、シリカゾルなどの無機化合物、あるいはポリビニルアルコール、ポリアクリルアミドなどの樹脂を加えてもよい。また、滑剤、帯電防止剤、耐ブロッキング剤、染料、顔料、光増感剤などの各種添加剤を必要に応じて加えることができる。特に、シリカ、シリコン、あるいは架橋ポリスチレンなどの滑剤を加えることによって積層体の滑べりが向上し、製造時の製品の巻き姿や平面性を改善することができる。

【0028】積層体の樹脂層塗膜厚さは、好ましくは0.05~30 μm 、特に好ましくは0.2~10 μm が適当であり、これより薄いと積層体の耐スクラッチ性が不足し、これ

より厚いと作業性が悪くなったり、ブロッキングを起こし易くなる傾向を示す。

【0029】本発明で樹脂層の形成手段として熱を用いる場合、加熱条件は好ましくは10~200℃であるが、より好ましくは50~170℃が適当である。またこれより低温ではケイ素化合物の反応速度が遅いため生産性が悪くなり、これより高温では高分子フィルムの劣化に伴い、積層体の外観が悪くなるという不具合が生じる。また、本発明で用いられる放射線としては、 α 線、 β 線、 γ 線、および紫外線、X線などの電磁波、電子線が挙げられるが、簡便さ、効率の面から、紫外線照射が望ましい。紫外線照射は通常、波長250~400nmで行われ、光源としては低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、カーボンアーク灯、電子線などが用いられる。

【0030】本発明の積層体は、耐スクラッチ性に優れているという理由から、傷のつきやすい基材あるいは製品の保護部材として特に好ましく用いられる。他の機能、例えば、耐候性を有する層と組み合わせ使用すると、耐スクラッチ性とそれらの機能を併せ持つ積層体を提供することができる。また、本発明の積層体は、耐溶剤性、耐酸性、耐アルカリ性に優れ、酸化還元分解されにくいという特性をもつため、各種溶剤、酸、アルカリを含む層や酸化還元機能を有する層と併せて用いることができる。

【0031】本発明の積層体は、例えば、家電製品の部品保護用フィルムや、銘板用途フィルム、運搬時の製品保護フィルム、ビニールハウスなどの農業用フィルム等に好適に用いられる。また、光触媒機能を有する層を積層体上に設けた場合においても、積層体は光触媒層の酸化機能により劣化しないため、光触媒フィルムのベースコートフィルムとしても好ましく用いられる。

【0032】

【実施例】以下に実施例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるべきものではない。例中の部数は固形分の重量を示し、また、%は特に断りのない限り重量による。

【0033】(実施例1~7、比較例1) γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを、0.01N塩酸水溶液で加水分解して得られた加水分解物(固形分58%を含む)50部を、イソプロピルアルコール/ n -ブチルアルコール/トルエン=2/1/1混合液253部に溶解させ、"ディナコール"EX-314(長瀬産業(株)製エポキシ化合物)50部、アルミニウムアセチルアセトネート8部を加えた後、カチオン重合開始剤(三新化学(株)製"SI-60L"(固形分33%))を0,1,3,4,5,6,8,10部加え、厚さ38 μm の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ(株)製"ルミラー")の片面に固形分塗布厚さ3 μm になるようにメタバーを用いて塗布し、130℃、20秒間乾燥、硬化させた。耐スクラッチ性の評価として、硬化直後の積層体を、スチールウール#0000を用いて1.5N

／cm²の力で一回擦った後の傷のつき方を評価した。
カチオン重合開始剤0部は比較例1である。評価の基準は次のとおりである。

A：ほとんど傷がつかない

B：かすかに傷がつく

表1

	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3
カチオン重合開始剤 固形分(部)	0	1	3	4
スチールウール評価結果	C	B	B	A
	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
カチオン重合開始剤 固形分(部)	5	6	8	10
スチールウール評価結果	B	B	B	B

(実施例8～11) γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを、0.01N塩酸水溶液で加水分解して得られた加水分解物(固形分58%を含む)50部を、イソプロピルアルコール/*n*-ブチルアルコール/トルエン=2/1/1混合液253部に溶解させ、"ディナコール"EX-314(長瀬産業(株)製エポキシ化合物)50部に、アルミニウムアセチルアセトネート/カチオン重合開始剤(三新化学(株)製"SI-60L"(固形分33%))=2/1比の混合物を加え、アルミニウムアセチルアセトネート/カチオン重合開始剤(三新化学(株)製"SI-60L"(固形分33%))=2

表2

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
金属錯体(部)	4	6	8	10
カチオン重合開始剤 固形分(部)	2	3	4	5
スチールウール評価結果	B	B	A	A

(実施例12～15、比較例2) γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを、0.01N塩酸水溶液で加水分解して得られた加水分解物(固形分58%を含む)50部を、イソプロピルアルコール/*n*-ブチルアルコール/トルエン=2/1/1混合液253部に溶解させ、"ディナコール"EX-314(長瀬産業(株)製エポキシ化合物)50部

C：傷がつき、白くなる
結果を表1に示す。

【0034】

【表1】

／1比の混合物を加え、アルミニウムアセチルアセトネート/カチオン重合開始剤の総添加量を変化させた。アルミニウムアセチルアセトネート相当量で4,6,8,10部を加え、厚さ38 μ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ(株)製"ルミラー")に固形分塗布厚さ3 μ mになるようにメタバーを用いて塗布し、130℃、20秒間乾燥、硬化させた。耐スクラッチ性を、実施例1～7と同様の方法で評価した。結果を表2に示す。

【0035】

【表2】

に、アルミニウムアセチルアセトネート10部を加えたのち、カチオン重合開始剤(旭電化工業(株)製"アデカオプトマーSP-170"(固形分50%))を0,0.2,0.5,1,0,10部加え、厚さ38 μ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ(株)製"ルミラー")の片面に固形分塗布厚さ3 μ mになるようにメタバーを用いて塗布し、13

0℃、1分間乾燥した後、紫外線を照射し、硬化させた。耐スクラッチ性を、実施例1～11と同様の方法で評価した。カチオン重合開始剤0が比較例2である。結果を

表3に示す。

【0036】

【表3】

表3

	比較例2	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
カチオン重合開始剤 固形分 (部)	0	0.2	0.5	1.0	10
スチールウール評価結果	C	B	A	A	A

(実施例16、17) 実施例14と同じ、コーティング組成物(カチオン重合開始剤(旭電化工業(株)製"アデカオプトマーSP-170"(固形分50%))を1.0部含む)を、厚さ38 μ mの二軸延伸ポリエチレン-2,6-ナフタリンジカルボキシレートフィルムおよび厚さ60 μ mの無延伸エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体フィルム(東レ合成フィルム(株)製"トロフロン")の片面に固形分塗布厚さ3 μ mになるようにメタパーを用いて塗布し、130℃、1分間乾燥した後、紫外線を照射し、硬化させた直後の耐スクラッチ性を、実施例1～15と同様の方法で評価した。また、耐候性については、紫外線劣化促進試験機(アイスーパーUVテスター SUV-W131:岩崎電気(株)製)を用いて、下記の条件で照射サイクルテストを行い、積層体および機能性積層体の外

観を観察した。

【0037】ライト8時間(メタハライドランプ、波長295-400nm、UV照度:100mW/cm²、温湿度:60℃×50%RH)⇒デュー4時間(温湿度:35℃×100%RH結露)の12時間で照射サイクル1サイクルとし、10サイクル(耐候寿命5年相当)照射前後の特性を評価した。耐候性の評価の基準は次のとおりである。

○:外観の変化なし

×:黄変した

結果を表4に示す。

【0038】

【表4】

表4

	実施例16	実施例17
高分子フィルム	ポリエチレン-2,6-ナフタリンジカルボキシレート	エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体
スチールウール評価結果	A	A
耐候性	×	○

カチオン重合開始剤を加えた本発明では、樹脂層のシラノール基、エポキシ基の反応が促進されており、このため、130℃、20秒の乾燥という極めて短時間の硬化、および130℃、1分間の乾燥と続く紫外線照射による硬化によっても積層体の樹脂層の硬化が十分に進行し、生産性、透明性に優れた積層体を提供することがわかった。また、表1～3に示したごとく、積層体は優れた耐スクラッチ特性、十分な可撓性を有していた。また、耐プロ

ッキング特性に代表される、加工性にも優れていた。また、実施例1～15に示した積層体のヘイズを直読ヘイズコンピューター(スガ試験機(株)製)を用い、JISK-7105に従って測定したところ、ヘイズ値1.0～1.8と、透明性に優れていた。また、表4に示したごとく、無延伸エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体フィルムを用いた場合は耐候性に優れており、セロテープ(登録商標)180°剥離により確認し

た密着性は2mm四方基盤目数 25個/25個中と良好であった。

【0039】

【発明の効果】本発明によれば、高分子フィルムからなるフィルム層と、ケイ素化合物とエポキシ化合物を主とする樹脂層からなり、かつ該樹脂層中のエポキシ基の反

応が促進されることによって、従来の技術に比べて耐スクラッチ性に優れ、かつ可撓性、透明性、耐候性、耐水性を同時に満足する積層体が得られる。また、本発明の積層体の製造方法は、積層体の生産性と加工性を大幅に向上させるというメリットがある。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 D 5/00

C 0 9 D 5/00

C

163/00

163/00

183/06

183/06